## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平9-80399

(43)公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. 6		識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所	
G02F	1/1333			G02F	1/1333		
	1/13	500			1/13	500	

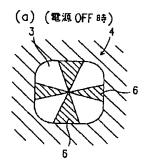
審査請求 未請求 請求項の数13 〇L (全 18 頁)

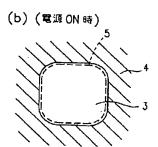
		田田明八	不明水 明水块以数13 UL (至 18 貝)
(21)出願番号	特願平7-237193	(71)出願人	000005049
(22)出顧日	平成7年(1995) 9月14日	(72)発明者	シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 大西
		(72)発明者	山田 信明 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
		(74)代理人	ャープ株式会社内

# (54) 【発明の名称】 液晶表示素子およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 動作環境に対する液晶分子配向の安定性を向上すると共に、液晶表示素子の作製時における液晶分子の配向性を改善する。





#### 【特許請求の範囲】

【 請求項1 】 少なくとも一方が透明である一対の電極 基板間に、高分子領域に囲まれた液晶領域を有する表示 媒体が挟持されて、複数の画素が形成されている液晶表示素子において、

該液晶領域を構成する液晶組成物は、液晶相 – 等方性液体相間の相転移温度の上限値と下限値との差が 7.0℃以上である液晶表示素子。

【請求項2】 前記高分子領域を構成する高分子材料は、ガラス転移温度が50℃以上の重合体である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項3】 前記液晶組成物は、ネマティック相またはカイラルネマティック相 - 等方性液体相間の相転移温度が70℃以上であるネマティック相またはカイラルネマティック相を有する請求項1または2に記載の液晶表示素子。

【請求項4】 前記液晶領域は、少なくとも1つ以上の 液晶ドメインから構成されている請求項1、2または3 に記載の液晶表示素子。

【請求項5】 前記液晶領域を構成する液晶ドメイン内で、液晶分子が軸対称状に配向している請求項1、2、3または4に記載の液晶表示素子。

【請求項6】 前記液晶領域は、各画素領域に対応する 少なくとも1つ以上の液晶ドメインから構成されている 請求項1、2、3、4または5に記載の液晶表示素子。

【請求項7】 前記一対の電極基板の少なくとも一方の表示媒体側表面には、前記液晶領域に対応する部分の略中央部に凹部および凸部の内の少なくとも一方が形成されている請求項1、2、3、4、5または6に記載の液晶表示素子。

【請求項8】 前記一対の電極基板の少なくとも一方の表示媒体と反対側表面には、偏光板が設けられている請求項1、2、3、4、5、6または7に記載の液晶表示素子。

【請求項9】 少なくとも一方が透明である一対の電極基板間に、少なくとも液晶相一等方性液体相間の相転移温度の上限値と下限値との差が7.0℃以上である液晶組成物と、重合性樹脂材料とを含む混合物を充填する工程と、

該重合性樹脂材料の重合により混合物を相分離させて、 高分子領域と該高分子領域に囲まれた液晶領域とを形成 する工程とを含む液晶表示素子の製造方法。

【請求項10】 前記重合性樹脂材料として2官能以上の多官能性樹脂を10重量%以上含む樹脂材料を用いて、ガラス転移温度が50℃以上の重合体からなる高分子領域を形成する請求項9に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項11】 前記混合物を相分離させる工程において、

該混合物の均一化温度まで加熱してから冷却して液晶組

成物と重合性樹脂材料とに相分離させた後、該重合性樹脂材料を重合硬化させて液晶領域と高分子領域とを規則的に分布させる請求項9または10に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項12】 前記混合物を相分離させる工程において、

該混合物の均一化温度以上の温度で重合性樹脂材料を重合硬化させて液晶領域と高分子領域とを相分離させた 後、冷却して液晶領域と高分子領域とを規則的に分布させる請求項9または10に記載の液晶表示素子の製造方法

【請求項13】 前記混合物を相分離させる工程において.

前記一対の電極基板間に電圧および磁場の内の少なくとも一方を印加する請求項9、10、11または12に記載の液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、アミューズメント機器またはテレビジョンなどの平面ディスプレイを有する液晶表示装置や、シャッタ効果を利用した表示板、窓、扉、壁などに利用することができる液晶表示素子およびその製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、種々の表示モードを利用した液晶表示素子が実用化されている。例えば、複屈折モードの電気光学効果を利用した表示素子としてネマティック液晶を用いたTN(ツイスティッドネマティック)モードや、STN(スーパーツイスティッドネマティック)モード等が一般的に用いられている。また、最近、Sc\*相を示す強誘電性液晶を用いた表示モードも提案されている。これらの表示モードは偏光板を要し、配向処理をも必要とするものである。

【0003】これらの液晶表示素子は、図14(a)に示すように初期配向状態においてプレチルトを有しており、図14(b)に示すように液晶セルに電圧を印加した時に液晶分子が同方向に立ち上がる。このため、観察者が異なる視角AおよびBから液晶セルを観察した場合、見かけ上の屈折率が変化して表示のコントラストが大きく変化する。さらに、図14(b)に示すような中間調状態では、視角により反転現象等が生じる等、表示品位が著しく低下する。尚、図14(c)は飽和電圧を印加した場合である。

【0004】また、最近、偏光板を要さず、配向処理をも不要とするものとして、液晶分子の複屈折率を利用して、透明または白濁状態を電気的にコントロールする方法を用いた液晶表示素子が提案されている。この液晶表示素子は、基本的には液晶分子の常光屈折率と支持媒体の屈折率とを一致させ、電圧を印加して液晶の配向が揃

う時には透明状態を表示し、電圧無印加時には液晶分子 の配向が乱れて光散乱状態による白濁状態を表示するも のである。

【0005】このような表示を行う液晶表示素子の作製方法として、特表昭58-501631号公報には液晶をポリマーカプセルに包含させる方法が開示され、特表昭61-502128号公報には液晶と光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂とを混合したものから樹脂を硬化させることにより、液晶を析出させて樹脂中に液晶滴を形成させる方法が開示されている。これらは高分子分散型液晶表示素子と称されている。

【0006】また、偏光板を用いて液晶セルの視角特性を改善する方法として、特開平4-338923号公報および特開平4-212928号公報には、上記高分子分散型液晶表示素子を直交する2つの偏光板の間に挟んだ液晶表示素子が開示されている。この液晶表示素子は、視野角特性を改善する効果を有しているが、原理的に散乱による脱偏光を利用しているために液晶セルの明るさがTNモードに比べて1/2と低く、利用価値が低い。

【0007】さらに、特開平5-27242号公報には、液晶の配向状態を高分子の壁や突起物で乱してランダムドメインを作製し、視野角を改善する方法が開示されている。しかし、この方法ではドメインがランダムで、かつ、画素部分にも高分子材料が入り込むので電圧無印加時の光線透過率が低い。また、液晶ドメイン間のディスクリネーションラインがランダムに発生し、電圧印加時においても消滅しないので電圧印加時の黒レベルが低い。これらの理由により、この液晶表示素子はコントラストが低いものになる。

【0008】一方、本願出願人は、特開平6-3010 15号公報において、液晶と樹脂材料との混合物を注入 した液晶セルに規則的な照度むらを有する紫外線を照射 して、液晶と高分子とを規則的に相分離させることに対 り、商分子壁中で液晶分子を同心円状、放射状またはは り、高分子壁中で液晶分子を同心円状、放射状または と高分子壁中で液晶分子を同心円状、放射状または がる。この液晶表示素子においては、図14(d)に示すように液晶領域内で液晶分子が軸対称状に配向しているので、図14(e)に示すように液晶セルに電圧を印加した時に液晶分子が異なる方向に立ち上がる。このため、観察者が異なる視角AおよびBから液晶セルを観察 しても表示のコントラストが変化せず、反転現象等も とないので、視角特性を著しく改善することがである。 尚、図14(f)は飽和電圧を印加した場合である。

【0009】ところで、上述のような高分子と液晶とを複合した液晶表示素子では、液晶パネルの表示特性に対する熱安定性の向上という観点から、特に高分子材料の熱特性が問題となる。このため、例えば、特開平3-219211号公報、特開平4-1724号公報、または特開平4-70714号公報には、高分子材料のガラス

転移温度Tgについての検討が行われている。本願出願人も、特開平6-194636号公報に、液晶-高分子複合膜の熱物性について、液晶組成物の液晶相-等方性液体相間の相転移温度TCIと複合膜の転移温度Tmatrixとの差ΔTが25℃以下であり、かつ、高分子のガラス転移温度Tgが60℃以上とした液晶表示素子を開示している。この液晶表示素子の耐熱性に関しては、使用する高分子材料のガラス転移温度Tgを一定温度以上に設定し、かつ、液晶と高分子とから構成される複合膜の熱的な物性値であるΔTの値を定めることは、効果的であると考えられる。

## [0010]

【発明が解決しようとする課題】しかし、高分子領域に囲まれた液晶領域を有し、その液晶領域内で液晶分子が軸対称状に配向している液晶表示素子については、液晶分子配向の安定性や液晶表示素子作製時の熱履歴等に関連した耐熱環境の安定性等を考慮すると、高分子材料のガラス転移温度や複合膜の熱的な物性値である△Tを規定するだけでは不十分である。特に、安定な液晶分子配向を実現するためには、液晶組成物の転移温度幅や相転移温度等の熱物性と、高分子材料のガラス転移温度Tg等の物性との両者を考慮することが極めて有効であると考えられる。

【0011】また、高分子領域に囲まれた液晶領域内で、液晶分子を軸対称状に配向させて広視野角特性を実現した液晶表示素子においては、液晶パネルの表示特性に対する熱安定性の問題だけではなく、動作時の液晶分子配向の安定性や液晶表示素子作製時の加工性に対して、熱環境が及ぼす影響についても考慮する必要がある。本発明は、このような従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、動作環境に対する液晶分子配向の安定性を向上できると共に、液晶表示素子の作製時における液晶分子の配向性を改善でき、広視野角特性の液晶表示素子を容易に安定性良く実現できる液晶表示素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

## [0012]

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子は、少なくとも一方が透明である一対の電極基板間に、高分子領域に囲まれた液晶領域を有する表示媒体が挟持されて、複数の画素が形成されている液晶表示素子において、該液晶領域を構成する液晶組成物は、液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCIの上限値T1と下限値T2との差δTCIが7.0℃以上であり、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】前記高分子領域を構成する高分子材料は、 ガラス転移温度Tgが50℃以上の重合体であるのが望 ましい。

【0014】前記液晶組成物は、ネマティック相またはカイラルネマティック相一等方性液体相間の相転移温度 TNIが70℃以上であるネマティック相またはカイラル ネマティック相を有するのが望ましい。

【0015】前記液晶領域は、少なくとも1つ以上の液晶ドメインから構成されていてもよい。

【0016】前記液晶領域を構成する液晶ドメイン内で、液晶分子が軸対称状に配向していてもよい。

【0017】前記液晶領域は、各画素領域に対応する少なくとも1つ以上の液晶ドメインから構成されていてもよい。

【0018】前記一対の電極基板の少なくとも一方の表示媒体側表面には、前記液晶領域に対応する部分の略中央部に凹部および凸部の内の少なくとも一方が形成されていてもよい。

【0019】前記一対の電極基板の少なくとも一方の表示媒体と反対側表面には、偏光板が設けられていてもよい。

【0020】本発明の液晶表示素子の製造方法は、少なくとも一方が透明である一対の電極基板間に、少なくとも液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCIの上限値T1と下限値T2との差δTCIが7.0℃以上である液晶組成物と、重合性樹脂材料とを含む混合物を充填する工程と、該重合性樹脂材料の重合により混合物を相分離させて、高分子領域と該高分子領域に囲まれた液晶領域とを形成する工程とを含み、そのことにより上記目的が達成される。

【0021】前記重合性樹脂材料として2官能以上の多官能性樹脂を10重量%以上含む樹脂材料を用いて、ガラス転移温度Tgが50℃以上の重合体からなる高分子領域を形成するのが望ましい。

【0022】前記混合物を相分離させる工程において、 該混合物の均一化温度まで加熱してから冷却して液晶組 成物と重合性樹脂材料とに相分離させた後、該重合性樹 脂材料を重合硬化させて液晶領域と高分子領域とを規則 的に分布させてもよい。

【0023】前記混合物を相分離させる工程において、 該混合物の均一化温度以上の温度で重合性樹脂材料を重 合硬化させて液晶領域と高分子領域とを相分離させた 後、冷却して液晶領域と高分子領域とを規則的に分布さ せてもよい。

【0024】前記混合物を相分離させる工程において、 前記一対の電極基板間に電圧および磁場の内の少なく とも一方を印加してもよい。

【0025】尚、本明細書において、各用語は以下の意味で用いる。

【0026】相転移温度TCIは、液晶組成物のみにおける液晶相一等方性液体相間の相転移温度を示す。液晶組成物は、液晶材料と高分子材料からなる表示媒体を構成する組成物であって、液晶性化合物を主成分とする組成物のことを言う。より具体的には、主として複数の液晶性化合物から構成されたものであり、液晶組成物の物性値を調節するために液晶類似骨格を有する非液晶性化合

物が含まれていてもよい。また、微量のカイラル剤や必要に応じて2色性色素等が添加されていてもよい。相転移温度の上限値T1、下限値T2およびその差である転移温度幅  $\delta$  TCIは、各々、示差走査熱分析(DSC)により測定される。具体的には、図15のサーモグラムに示すように、液晶組成物の吸熱ピークである相転移温度TCIを与えるDSC量の漸近線AおよびBの交点の内、高温側を上限値T1、低温側をT2、その差を転移温度幅  $\delta$  TCIと定義する。

【0027】ガラス転移温度Tgは、重合性樹脂材料の重合体からなる高分子材料のガラス転移温度を示す。高分子材料のガラス転移温度は物質固有の値であり、粘弾性測定等により評価されるが、本発明では、重合性樹脂材料の重合体からなる高分子フィルムの粘弾性測定により求めた。具体的には、測定周波数 1~Hzで動的粘弾性測定を行って、貯蔵弾性率E'と損失弾性率E',の比で示される損失正接 t an  $\delta$  (E''/E') 曲線の最大ピーク値を与える温度をガラス転移温度Tgと定義する。

【0028】ネマティック相またはカイラルネマティック相一等方性液体相間の相転移温度TNIは、転移温度幅 δ TCIと同様に、DSCにより測定する。・

【0029】以下に、本発明の作用について説明する。 【0030】本発明の液晶表示素子は、表示媒体は高分 子領域に囲まれた液晶領域を有し、液晶領域を構成する 液晶組成物と、高分子領域を構成する高分子材料とから なる。

【0031】液晶領域を構成する液晶組成物は、液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCIの上限値T1と下限値T2との差 & TCIが7.0℃以上である。液晶領域内の液晶分子は、液晶組成物と重合性樹脂との相分離工程において、例えば同心円状、放射状または渦巻状等の軸対称状に配向されるが、& TCIが7.0℃以上と大きいので、その加工工程での製造マージンが拡大される。液晶ドメインの軸対称状配向が安定化されると、広視野角特性、コントラスト比、ざらつき等の表示品位が良好になる。

【0032】高分子領域を構成する高分子材料として、ガラス転移温度Tgが50℃以上の重合体を組み合わせて用いると、高分子領域の耐熱性を向上でき、高温動作時の特性が良好である。また、ネマティック相またはカイラルネマティック相(コレステリック相) - 等方性液体相間の相転移温度TNIが70℃以上であるネマティック相またはカイラルネマティック相(コレステリック相)を有するものを用いると、熱的環境を含む動作環境に対して液晶分子配向状態の安定性が顕著に向上する。従って、加工の際の液晶分子配向の制御性や安定性と、素子の動作時の環境に対する安定性とが飛躍的に向上され、動作温度環境の拡大と耐熱性を含めた表示品位に対する信頼性が大きく改善される。

【0033】上記液晶領域は、単一の液晶ドメインから 構成されていてもよく、複数の液晶ドメインから構成されていてもよい。画素内の液晶ドメインはできるだけ少ない方が良いが、各画素領域に対応するように単一または複数の液晶ドメインを形成しても、表示に対するディスクリネーションラインの影響を小さくすることができる。高分子領域を画素内に形成して複数の液晶領域で画素を分断する場合には、各液晶領域内で液晶の配向状態を制御する必要がある。各液晶ドメイン内では、液晶分子の軸対称状配向が安定性よく形成される。

【0034】少なくとも一方の基板の表示媒体側表面における液晶ドメインの略中央部に、凹部および凸部の内の少なくとも一方を形成すると、液晶と高分子との相分離工程の際、凹部に液晶が析出し、または凸部を取り囲むように液晶領域が発達する。よって、この凹部近傍または凸部近傍を基板に垂直な軸として、液晶が放射状、同心円状または渦巻状等の軸対称状に配向される。従って凹部および凸部の形成を制御することにより、対称軸の位置を制御して均一な配向状態を得ることができる。

【0035】少なくとも一方の基板の表示媒体と反対側表面に偏光板を設けると、偏光板の偏光軸と画素内に生じるディスクリネーションラインとを合わせることによって、電圧印加時のディスクリネーションラインを見え難くできる。

【0036】本発明の液晶表示素子の製造方法は、少なくとも液晶組成物と重合性樹脂材料とを含む混合物を重合相分離させて、高分子領域と高分子領域に囲まれた液晶領域とを形成する。この重合相分離工程においては、液晶相-等方性液体相間の相転移温度TCI近傍での温度制御が極めて重要である。この重合相分離工程は、例えば、混合物の均一化温度まで加熱してから冷却して液晶組成物と重合性樹脂材料とに相分離させた後、重合性樹脂材料を重合硬化させることにより、または、混合物の均一化温度以上の温度で重合性樹脂材料を重合硬化させて液晶領域と高分子領域とを相分離させた後、冷却することにより行われる。

【0037】液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCI 近傍の温度条件下で液晶相の軸対称制御と、液晶材料と 重合性樹脂材料との相分離とが進められるので、液晶組成物の液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCIの上限 値T1と下限値T2との差δTCIを7.0℃以上にすることにより、温度制御マージンが大きくなって液晶分子の 配向性が向上される。

【0038】また、ガラス転移温度Tgが50℃以上の 重合体からなる高分子領域を形成するためには、重合性 樹脂材料として2官能以上の多官能性樹脂を10重量% 以上含む樹脂材料を用いることができる。

【0039】一対の電極基板間に電圧および磁場の内の 少なくとも一方を印加しながら重合相分離工程を行う と、液晶領域の軸対称状配向の軸が基板に対して垂直に なり、軸対称状配向を効率良く行える。

[0040]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について 説明する。

【0041】(液晶表示素子)本発明の液晶表示素子は、液晶領域を構成する液晶組成物と高分子領域を構成する高分子材料とからなる。液晶領域には少なくとも1つ以上の液晶ドメインが形成され、各液晶ドメイン内での液晶分子の配向は、例えば、広視野角特性の液晶表示素子に適した同心円状、放射状または渦巻状等の軸対称状配向となっている。

【0042】本発明は、これらの配向状態を安定して形成し、しかも液晶パネル内の液晶分子の配向状態について熱的環境を含む動作環境に対する環境安定性を向上すること、および液晶表示素子の製造工程において液晶領域内の液晶分子の配向性を向上させることを目的としている。

【0043】この目的を実現するため、本発明においては、以下に示す①、②の観点から液晶表示素子を構成する材料の熱的な物性値を規定している。

【0044】①液晶パネルの製造時に十分な温度制御マージンを取って、相分離過程の制御を容易にする。

【0045】液晶分子の配向状態を制御する工程では、液晶相一等方性液体相間の相転移温度近傍において、液晶ドメイン内の液晶分子配向を規制するために液晶層に電界や磁界等のエネルギーを加えたり、温度昇降等の操作を加えることがある。液晶パネルの製造時に十分な温度制御マージンが取れない場合には、軸対称状の液晶分子配向を実現することが不可能になって、液晶パネルの表示特性が著しく劣化する。

【0046】②液晶表示素子の動作時における液晶分子の配向状態を安定に保持して、表示特性を向上する。

【0047】特に、液晶パネルに加わる熱履歴等により液晶分子の配向が乱れたり、崩壊したりすることが確認されており、構成材料としては熱安定性の高いものが求められる。

【0048】(液晶組成物)液晶領域を構成する液晶組成物としては、液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCIの上限値T1と下限値T2との差 $\delta$ TCIが7.0 $\mathbb C$ 以上のものを用いる。この転移温度幅 $\delta$ TCIが7.0 $\mathbb C$ よりも小さな液晶組成物を用いて液晶表示素子を作製すると、液晶領域内の液晶分子配向を制御する工程において、温度制御マージンが小さくなるので、軸対称状の配向を十分に実現させることが困難である。このため、広視野角特性、コントラスト比、ざらつき等の表示品位についても問題が生じる。

【0049】また、液晶組成物がネマティック相またはカイラルネマティック相(コレステリック相)を有する場合には、ネマティック相またはカイラルネマティック相(コレステリック相) - 等方性液体相間の相転移温度

TNIが70℃以上であるものを用いるのが好ましい。特に、TNIが80℃以上であるのが好ましい。尚、TNIが100℃を越えるようなワイドレンジ型のネマティック液晶組成物を用いると、液晶領域内の液晶分子の配向を制御して保持できる温度範囲が増大するので、液晶表示素子を動作する際の温度域を広くできるという利点がある。このTNIが70℃よりも小さい液晶組成物を用いて液晶表示素子を作製すると、実際に液晶表示素子を動作できる温度域がかなり小さいものとなるので、幅広い用途に液晶表示素子を利用することが困難である。

【0050】(高分子材料)高分子領域を構成する高分子材料としては、ガラス転移温度Tgが50℃以上の重合体を用いるのが好ましい。ガラス転移温度Tgが50℃以上の重合体を作製するためには、例えば、2官能以上の多官能性樹脂を10重量%以上含む樹脂材料を用いることが効果的である。高分子材料のガラス転移温度Tgが50℃よりも低い場合には、高分子領域の耐熱性が不十分であり、高温動作時には特に問題となる。

【0051】(ドメイン内の液晶分子の配向状態)液晶 領域には少なくとも1つ以上の液晶ドメインが形成されており、偏光顕微鏡で観察すると、例えば図1 (a)に示すように、高分子領域4内に形成された液晶領域3において、偏光板の偏光軸方向に十字型の消光模様6が観察される。これは、液晶分子が液晶領域3の中央部の軸を中心として放射状に配列し、液晶領域3がモノドメインとなっていることを示す。また、渦巻状や同心円状についても、液晶領域3の中央部の軸を中心として渦巻状や同心円状に配列し、液晶領域3がモノドメインとなる。

【0052】このような配向状態の液晶ドメインにおいては、図1 (b)に示すように、電圧印加時にディスクリネーションライン5が液晶ドメインの周囲に形成され、液晶ドメイン内部に形成されることは無い。従って、画素外部に意図的にディスクリネーションライン5を遮光層下に形成することにより、液晶表示素子の黒レベルを向上させてコントラストを改善することができる。さらに、高分子領域4に液晶性重合材料(重合性官能基を有する液晶化合物)を添加することにより、ディスクリネーションライン5が全く発生しない配向状態とすることもできる。

【0053】このような配向状態を有する液晶表示素子に電圧を印加すると、例えば前述した図14(d)~(e)に示すように、基板に対して垂直な方向に平行になるように液晶分子が立ち上がって来る。この時、液晶分子は、初期配向である放射状、同心円状または渦巻状等の軸対称状配向に従って立ち上がるので、液晶表示素子の各方向から見た見掛け上の屈折率が均質化され、視角特性を改善することができる。

【0054】(画素内のドメイン数)各画素内の液晶ド

メイン数は、できるだけ少ないことが望ましい。図 2 (b)に示すように、1 画素 8 内に多数の液晶ドメインが存在すると、液晶ドメイン間にディスクリネーションラインが発生して表示の黒レベルが低下する。よって、図 2 (a)に示すように、2 つの液晶ドメインで画素 8 が形成されているのが望ましい。この場合、図 1 (b)に示すように、電圧を印加した時にディスクリネーションライン 5 が液晶ドメインの外周近傍に形成されるので、画素部分にディスクリネーションライン 5 が入り込むことが殆どない。

【0055】また、図2(a)に示すように、長方形の画素8を有する液晶表示素子の場合、液晶分子が軸対称状に配列している液晶ドメインが2個以上集まった液晶領域とすることができる。このような液晶表示素子においても、図1に示したような液晶領域がモノドメインである液晶表示素子と同様に視角特性が優れている。この場合、1つの画素8に対して複数の液晶ドメインからなる1つの液晶領域を形成してもよく、または、図2に示すように、高分子領域4を長方形の画素8内に形成してモノドメインからなる複数の液晶領域3で画素8を分断することもできる。

【0056】さらに、画素8内の複数の液晶ドメインの境界に形成されるディスクリネーションラインを偏光板の偏光軸と合わせることにより、電圧印加時にディスクリネーションラインを見え難くすることができる。

【0057】このように画素を複数の液晶領域または複数の液晶ドメインで分断して使用する場合、各液晶領域または液晶ドメイン内に液晶分子の配向軸を揃える手段を設ける必要がある。

【0058】(液晶表示素子の製造方法)本発明の液晶表示素子の製造方法においては、液晶組成物と重合性樹脂材料とを少なくとも含む混合物を一対の電極基板間に充填し、重合性樹脂の重合により混合物を相分離させている。この相分離過程では、以下に詳述する自由エネルギーを利用して液晶領域と高分子領域との位置制御および形状制御を行うことができ、また、重合反応に伴う相分離の際に液晶組成物と樹脂材料との材料分離を行って、両者の材料が互いに相手の領域に溶け込むのを防ぐことができる。

【0059】このように自由エネルギーを利用して液晶材料と樹脂材料との分離を行う場合、この工程における外部温度環境を制御することが重要であり、また、重合反応に伴う相分離過程においても温度管理が必要である。これらの観点からも、上述の液晶表示素子を構成する材料の熱的な物性値は極めて重要である。

【0060】(液晶-樹脂複合系の相分離と表面張力の影響)本願出願人は、自由エネルギーの制御を利用した液晶領域と高分子領域との位置制御について、既に提案している。これは、自由エネルギーの制御下で混合物を単一相から相分離させ、所望の位置および形状に相分離

した2相を実現させて固定化することにより、液晶領域 と高分子領域との位置制御および形状制御を行うもので ある。

【0061】このように制御できる自由エネルギーとしては、界面自由エネルギー等が挙げられる。例えば、液晶相と等方相とに対する界面自由エネルギーが異なる材料を予め電極基板に塗布し、これをパターニングすることにより、このパターンに従って液晶相を誘起できる。【0062】また、一対の電極基板間の空隙を制御する方法も考えられる。即ち、基板間の空隙の違いを利用して、相分離した2相の界面に、"界面の面積を小さくするような界面張力"を作用させて、液晶領域と高分子領域との位置制御および形状制御を行うことができる。

【0063】本発明においても、基板上に表面張力の異なる領域をパターン形成し、またはセルギャップの異なる領域をパターン形成することにより、高分子材料おび液晶組成物の親和性の違いを利用して、相分離を効果的に進行させることができる。即ち、表面張力やセルギャップを異ならせるパターンが形成された領域の界面自由エネルギーと、等方相に対する界面自由エネルギーと、表面張力やセルギャップを異ならせるパターンが形成されていない領域の液晶相に対する界面自由エネルギーと、等方相に対する界面自由エネルギーと、等方相に対する界面自由エネルギーとの4者の関係を制御することにより、液晶領域との位置制御および形状制御を行うことができる。

【0064】例えば、画素外に形成される絶縁性材料等について、表面張力等の界面自由エネルギーを調節することにより、表面張力やセルギャップの異なった領域を形成することができる。また、液晶組成物と重合性樹脂材料との表面張力の大小を調節することで、相分離を効果的に進行させることが可能となる。特に、比較的重合反応が遅く、相分離過程において重合性樹脂が十分に移動で表面張力の大きい成分が、電極基板と絶縁材料との内で表面張力の大きい成分が、電極基板と絶縁材料との内で表面張力が大きい領域に、また表面張力の小さい成分が表面張力が小さい領域に優先的に分離して、位置制御および形状制御を有効に行うことができる。

【0065】①液晶組成物の表面張力γLC>重合性樹脂 材料の表面張力γMの場合

図3に示すように、電極2が形成された基板1の画素外の少なくとも一部分に、画素領域よりも表面張力の小さい材料で領域11を形成する。これにより、重合性樹脂材料が表面張力の小さい領域11に、液晶組成物LCが表面張力の大きい領域に各々分離する。これにより、画素外に高分子領域4が形成され、画素内に液晶領域3が形成される。

【0066】特に、樹脂材料中にフッ素原子を有する重

合性樹脂材料を添加すると、重合性樹脂材料の表面張力が低下するので、相分離の制御を有効に行うことができる。また、フッ素原子を有する重合性樹脂材料と液晶組成物との相溶性は一般的に低いので、相分離された液晶組成物と樹脂材料とが混在し難くなり、高分子領域4中に存在する液晶分子の量が少なくなる。このため、印加電圧に応答しない液晶の割合が低下して、コントラストを向上できる。さらに、液晶と高分子との界面にフッ素原子が分布するため、液晶と高分子とのアンカリング強度が低下して、駆動電圧を降下させることもできる。

【0067】②液晶組成物の表面張力γLC<重合性樹脂材料の表面張力γMの場合:図4に示すように、電極2が形成された基板1の画素内の少なくとも一部分に、画素領域よりも表面張力の小さい材料で領域11を形成する。これにより、液晶組成物LCが表面張力の小さい領域11に、重合性樹脂材料が表面張力の大きい領域に各々分離する。これにより、画素内に液晶領域3が形成され、画素外に高分子領域4が形成される。

【0068】(液晶分子の配向軸を均一化させる方法) 電極基板の少なくとも一方に、凹部もしくは凸部、また はその両方をパターン形成することにより、その部分を 対称軸として液晶分子を軸対称状に配向させることがで きる。

【0069】例えば、画素内でセルギャップの異なる領域(画素周辺の壁は除く)が形成されている場合、重合反応または温度降下により液晶組成物と重合性樹脂材料(または高分子)との相分離を行うと、これらの均一混合物から液晶が析出してくる。この時の液晶の析出の仕方は、以下の①、②の場合により異なる。

【0070】①相分離時に、画素内で配向軸となる領域のセルギャップが薄い場合(凸部が形成されている場合)

重合反応または温度降下により液晶組成物と重合性樹脂 材料(または高分子)とを相分離させる場合、図5

(a) および(b) に示すように、電極2および絶縁体のパターン壁10が形成された基板1上に凸部10cが存在すると、その凸部10cが析出用の核の働きをして、凸部10c付近を取り囲むように液晶領域が発達する。このため、凸部10cと配向軸とを一致させて、液晶分子を軸対称状に配向させることができる。従って、この凸部10cの形成位置により、液晶分子の配向軸位置を制御することができ、画素に対応して液晶ドメインを形成することができる。

【0071】凸部の高さはセルギャップの1/2以下であるのが好ましく、かつ、液晶領域を囲うように画素周辺に設ける絶縁体のパターン壁10よりも低くするのが好ましい。凸部が高すぎると凸部上に高分子柱が形成され、この高分子柱が大きい場合には配向状態を乱すこともある。

【0072】また、凸部の大きさは、液晶折出の核とな

る程度であればよい。小さいほど好ましく、例えば30μm以下であるのが好ましい。凸部が大きすぎると凸部上に高分子層が形成されて電圧降下を起こし、コントラスト低下の原因となる。

【0073】凸部の材質は、本発明では特に限定しない が、レジスト等の有機材料やSiO2、Al2O3、IT 〇等の無機材料を使用することができる。レジスト材料 を用いると、凸部の形成を簡単に行うことができる。ま た、透明導電膜であるITOを用いる場合、凸部を有す る基板上にITO膜からなる画素電極を形成することに より凸部を形成することができる。さらに、凸部を有す る基板上に配向膜を形成してもよい。また、このような 凸部を液晶配向軸の中心にするためには、垂直配向性を 有する材料を使用することも好ましい。このような材料 としては、例えばF系またはSi系添加剤を加えた感光 性材料等を用いることができ、特に表面自由エネルギー が35mN/m以下であるものが好ましい。さらに、画 素周辺に形成する絶縁体のパターン壁10と上記凸部と を異なる材料により形成すると、配向安定性を増す場合 がある。

【0074】凸部の形状は、本発明では特に限定しないが、円形、方形、長方形、楕円形、星方、十字型等とすることができる。また、凸部は、垂直方向に同一な形状である必要はなく、断面形状が傾斜を有するものであってもよい。

【0075】②相分離時に画素内で配向軸となる領域のセルギャップが厚い場合(凹部が形成されている場合)重合反応または温度降下により液晶と重合性樹脂(または高分子)とを相分離させる場合(特に温度降下による場合)、基板上に凹部が存在すると、相分離してきた液晶は、凹部で表面張力が最小の球形になって安定化する。その結果、凹部で液晶が析出し、凹部付近を取り囲むように液晶領域が発達する。このため、凹部と配向軸とを一致させて、液晶分子を軸対称状に配向させることができる。従って、この凹部の形成位置により、液晶分子の配向軸位置を制御することができる。

【0076】凹部近傍については、本発明では特に限定しないが、有機材料を用いる場合、絶縁性の大きな材料を用いる方が電圧降下が少なく、コントラスト低下の原因となりにくいので好ましい。

【0077】また、凹部の大きさは、画素の大きさにより異なるが、ある程度大きな領域、例えば画素の面積の40%程度またはそれ以下であるのが望ましい。凹部の深さは、上記凸部とは逆の関係となるようにすればよい。

【0078】凹部の形状は、本発明では特に限定しないが、円形、方形、長方形、楕円形、星方、十字型等とすることができる。また、凹部は、垂直方向に同一な形状である必要はなく、断面形状が傾斜を有するものであっ

てもよい。

【0079】 (高分子材料の配向制御方法)

①液晶性重合材料を添加する。

【0080】高分子領域内の高分子を、電圧印加時に液晶分子が配向方向を揃えるのに有効にするためには、重合性樹脂と液晶組成物との混合物に、液晶性を発現する官能基またはそれに類する官能基を分子内に有する液晶性重合材料を添加するのが望ましい。

【0081】②相分離時に電圧および磁場の内の少なくとも一方を印加する。

【0082】液晶の軸対称状の配向は、画素内で形成することが重要である。図6(b)、(d)に示すように、配向軸が基板に対して大きくずれた配向状態では、ざらつきが観察されるので、このような配向軸ずれの発生を抑制する必要がある。なお、図6(a)、(c)は配向軸のずれのない場合を示している。

【0083】本願出願人は、少なくとも液晶と重合性樹脂とを含む混合物に電圧または磁場あるいはその両方を印加しながら液晶組成物と高分子(または重合性樹脂)とを相分離させることにより、液晶領域の軸対称状配向の配向軸を基板に対して垂直方向に揃えることができることを見い出した。

【0084】特に、図7に示すように、液晶が均一相から出現する時の小さなドロップレット状態の時に効果が大きく、液晶領域が画素全体を覆うまでに成長する前に、電圧または磁場を弱めてもよい。この電圧および磁場の強度は、液晶の関値(TNセル内で評価した値)よりも大きければよく、周期的に強度変化するものを用いてもよい。図7の10はパターン壁を、10cは凸部を示す。

【0085】(重合性樹脂材料) 重合性樹脂材料としては、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂等を用いることができる。

【0086】光硬化性樹脂を用いる場合は、重合性樹脂と液晶組成物との相分離を明確にするためには、フッ素系モノマー、あるいはシリコン系モノマー等を用いることができるが、これらと混合して使用する単官能性樹脂モノマーは、ガラス転移温度Tgが30  $\mathbb{C}$ 以上のものが好ましい。また、ガラス転移温度Tgが30  $\mathbb{C}$ 以上のものが好ましい。また、ガラス転移温度Tgが0  $\mathbb{C}$ 前後の単官能性樹脂モノマーであっても多官能性樹脂モノマーを添加することによりガラス転移温度Tgを50  $\mathbb{C}$ 以上に高めることができる。しかし、ガラス転移温度が10  $\mathbb{C}$ 以下の樹脂モノマーでは、このようなガラス転移温度向上の効果があまり期待できない。

【0087】多官能性樹脂モノマーとしては、ガラス転移温度Tgが少なくとも50℃以上であるものが好ましい。多官能性樹脂モノマーは、分子中に重合活性点を少なくとも2ヶ所以上有しており、重合反応により3次元網目構造を生じるので、物理的強度が高い高分子を形成

し易いという利点がある。さらに、多官能性樹脂モノマーは、一般に単官能性樹脂モノマーに比べて重合反応性が大きいため、両者の混合率を調整することにより、液晶組成物と樹脂材料との混合物から効果的に重合相分離を行うことができる。

【0088】以下に、高分子領域を構成する高分子材料のTgを50℃以上にするために好適に用いることができる重合性樹脂材料の一例と、上述した樹脂材料の表面エネルギーを調整したり表示特性を向上させるために用いることができるフッ素系樹脂材料等の一例とを示す。 【0089】まず、光重合性材料について説明する。

【0090】単官能性樹脂モノマーとしては、例えば、C3以上の長鎖アルキル基またはベンゼン環を有するアクリル酸やメタクリル酸、およびそれらのエステル等が挙げられる。具体的には、シクロペキシルアクリレート (Tg;16°C)、ジシクロペンテニロキシエチルアクリレート (Tg;16°C)、ジシクロペンテニルアクリレート (Tg;95°C)、イソボルニルアクリレート (Tg;95°C)、インボルニルアクリレート (Tg;95°C)、インボルニルアクリレート (Tg;33°C)、ジシクロペンテニロキシエチルメタクリレート (Tg;33°C)、ステアリルメタクリレート (Tg;38°C)、グリシジルメタクリレート (Tg;38°C)、グリシジルメタクリレート (Tg;41°C)、2ーヒドロキシエチルメタクリレート (Tg;55°C)、シクロペキシルメタクリレート (Tg;66°C)、インボルニルメタクリレート

 $R_1$  $CH_2 = CCOO(CH_2)_{m_1} - R_2$  (Tg:170°C) 等がある。

【0091】多官能性樹脂モノマーとしては、例えば、ネオペンチルグリコールジアクリレート(Tg; 70  $^{\circ}$ C)、ピスフェノールAジエトキシジアクリレート(Tg; 85  $^{\circ}$ C)、ヘキサンジオールジアクリレート(Tg; 85  $^{\circ}$ C)、トリプロピレングリコールジアクリレート(Tg; 90  $^{\circ}$ C)、R684(Tg; 215  $^{\circ}$ C)、プロポキシトリメチロールプロパントリアクリレート(Tg: 120  $^{\circ}$ C)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(Tg> 250  $^{\circ}$ C)、トリメチロールプロパントリアクリレート(Tg; > 250  $^{\circ}$ C)等が挙げられる。

【0092】さらに、液晶組成物と重合性樹脂との相分離を明確にするためには、光重合性樹脂モノマーをハロゲン化、特に塩素化およびフッ素化した樹脂が有効ロガチルメタクリレート、2.2.3.4.4.4ーへキサフロロブチルメタクリレート、2.2.3.3ーテトラフロロプロピルメタクリレート、2.2.3.3ーテトラフロロプロピルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パークロロオクチルエチルアクリレート等が挙げられる。

【0093】その他、下記一般式 (1) および (2) 【0094】 【化1】

(1)

【0095】 [式中、 $R_1$ はH又は $CH_3$ を、 $R_2$ は $C_{n1}$   $F_{2n1+1}$  (n1は $1\sim5$ の整数)を表す。m1は $1\sim2$  1の整数、m2は $1\sim4$ の整数、m3は $1\sim5$ の整数である。] で表されるようなフッ素系樹脂化合物等が挙げられる。

【0096】熱重合性材料は、単官能性樹脂モノマーとしてビスフェノールAジグルシジルエーテル(Tg;約 $80\sim90$ °C)、パーフロロオクチルエチルアクリレート等が挙げられ、多官能性樹脂モノマーとしてR-684(Tg; 215°C)等が挙げられる。

【0097】上記樹脂材料は、2官能以上の多官能性樹脂材料を10重量%以上含む樹脂組成物とするのが好ましく、特に、多官能性樹脂材料を30重量%以上含む樹脂組成物がより好ましい。多官能性樹脂材料が10重量%より少ない場合には、重合体のガラス転移温度Tgを50℃以上にするのが困難である。

【0098】(光重合抑制剤)液晶ドロップレット、即

ち液晶領域の形状を大きくするためには、上記混合物に 重合性樹脂材料以外に重合反応を抑制する化合物を添加 するのが望ましい。例えば、ラジカル生成後に共鳴系で ラジカルを安定化するようなモノマーおよび化合物等で あり、具体的にはスチレン、pークロルスチレン、pー フェニルスチレン、pーメチルスチレンなどのスチレン の誘導体などである。

【0099】(重合開始剤)上記混合物には、さらに重合開始剤を添加することができる。

【0100】光重合開始剤としては、例えばIrugacure184、651、907(チバガイギー製)、Darocure1173、1116、2959(E、Merc製)などの一般的な光重合開始剤を使用することができる。また、電圧保持率を向上させるために、低エネルギーの可視光で重合できるような重合開始剤または増感剤等を使用してもよい。

【0101】これらの重合開始剤の添加量は、個々の化

合物の反応性により異なるので、本発明では特に限定しないが、液晶組成物と光重合性樹脂(後述する液晶性重合材料を含む)との混合物に対して0.01~5%であるのが好ましい。0.01%以下では重合反応が十分に起こらない。また5%以上では、液晶組成物と高分子との相分離速度が速すぎて制御が困難となる。よって、液晶ドロップレットが小さくなって駆動電圧が高くなり、また、基板上の配向制御力が弱くなる。しかも、画素内に液晶領域が少なくなり、画素外に液晶ドロップレットが形成されてしまうので、表示のコントラストが低下する。

【0102】また、熱重合開始剤としては、 t ーブチルパーオキサイドやアソビスイソブチロニトリル (AIBN)等の一般的な熱重合開始剤を使用することができる。熱重合開始剤の添加量も、光重合開始剤と同様に、混合物に対して0.01~5%であるのが好ましい。

【0103】(液晶材料)液晶材料については、常温付近で液晶状態を示す有機物混合体であって、ネマチック液晶(2周波駆動用液晶、 $\Delta\epsilon$ <0の液晶を含む)または、コレステリック液晶(特に、可視光に選択反射特性を有する液晶)、もしくはスメクチック液晶、強誘電性液晶、デスコチック液晶等が含まれる。

【0104】特に、転移温度幅 δ TCIを7.0℃以上とし、またはネマティック相またはカイラルネマティック相(コレステリック相) - 等方性液体相間の相転移温度TNIを70℃以上とするためには、

①幅広い液晶相域を示す液晶性化合物を添加する:

②液晶分子のコア骨格を形成するシクロヘキシル環、ベンゼン環等の環状ユニットの導入数が2~4である液晶性化合物を混在させて、液晶相幅を拡大する:

③液晶化合物と類似の構造を有しながらも液晶相を示さない、非液晶性化合物を添加する:

等の方法を単独または組み合わせて用いて、液晶化合物 を調合した液晶組成物を使用することが有効である。

【0105】このような液晶化合物や液晶組成物につい ての記載は、"第6回液晶セミナー資料37頁~53頁 (メルクジャパン《1992年6月》) ~Proc.6th Liq uidCrystal Seminar, 37~53., June (1992); Merck Japan Limited ~"に認められ、例えば、CCP(Cyclo hexyl-Cyclohexyl-Phenyl) 系 やBCH (Biphenyl-Cyclohexyl) 系に一〇CHF2基や一〇CF3基等が導入されることで 幅広い液晶相を示すことが知られている。また、これら を用いた液晶媒体も、特表平5-501735号公報や 特表平5-500683号公報等に記載されている。こ うした液晶化合物は、誘電率異方性δεの適性化や幅広 い温度域での低粘度化も実現できることから、低電圧駆 動も可能であり、これらの先行技術に開示された液晶化 合物を添加した液晶組成物を本発明に用いることは、極 めて有効である。

【0106】また、液晶分子配向を軸対称状にするためには、上述のネマチック液晶、コレステリック液晶、もしくはスメクチック液晶、強誘電性液晶、デスコチック液晶等やこれらの混合物が好ましく、特に、ネマティック液晶、またはコレステリック液晶(カイラル剤)が添加されたネマチック液晶等が好ましい。

【0107】さらに、加工時に光重合反応を伴う場合、耐化学反応性に優れた液晶材料が好ましく、例えば、化合物中、フッ素原子などの官能基を有する液晶材料が好ましい。

【0108】具体的には、ZLI-3270、ZLI-4472、ZLI-5080 (メルク社製) などの液晶 組成物を用いることができる。

【0109】(液晶性重合材料)液晶組成物と重合性樹脂との混合物に、重合性官能基を有する液晶性化合物

(以下、液晶性重合材料と称する、単体で液晶性を発現する必要はない)を混合すると、高分子領域中の高分子を、電圧印加時に液晶分子の配向方向を揃えるために有効にすることができ、また、液晶領域の周辺部に発生するディスクリネーションラインを抑制することができる。

【0110】液晶材料と液晶性重合材料とを選択する場合、それぞれの液晶性を発現する部分が類似していることが望ましい。特に、化学的環境が特異なF、C1系液晶材料については、液晶性重合材料についてもF、C1系液晶材料であることが好ましい。

【0111】本発明では特に限定しないが、使用される 液晶性重合材料は、例えば下記化学式(3)で示される ような化合物などであり、ホストの液晶分子の液晶性を 乱し難い化合物が好ましい。

[0112]A-B-LC (3)

この化学式 (3) 中のAは重合性官能基を示し、 $CH_2$  = CH-、 $CH_2$ =C ( $CH_3$ ) -COO-、 $CH_2$ =C H-COO-、下記化 2 などの不飽和結合、または歪みを持ったヘテロ環構造を持った官能基を示す。

[0113]

【化2】

【0114】また、化学式(3)中のBは、重合性官能基Aと液晶性化合物LCとを結ぶ連結基であり、具体的にはアルキル鎖(-( $CH_2$ ) $_{n}$ -)、エステル結合(-COO-)、エーテル結合(-OO-)、ポリエチレングリコール鎖(-CH $_2$ CH $_2$ O-)、およびこれらの結合基を組み合わせた結合基である。液晶性重合材料を液晶材料と混合した時に液晶性を示すことが好ましいので、重合性官能基Aから液晶性化合物LCの剛直部まで6箇所以上の結合を有する長さを持つ連結基Bが特に好ましい。また、化学式(3)中のLCは液晶性化合物を示

し、下記化学式(4)で示される化合物またはコレステロール環およびその誘導体などである。

[0115]D-E-G (4)

上記化学式(4)中のGは、液晶の誘電率異方性などを発現させる極性基であり、-CN、 $-OCH_3$ 、-C 1、 $-OCF_3$ 、 $-OCCI_3$ 、-H、-R (Rはアルキル基)などの官能基を有するベンゼン環、シクロヘキサン環、パラジフェニル環、フェニルシクロヘキサン環等がである。また、化学式(4)中のEは、D、Gを連結する官能基で、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、-O-、 $-C\equiv C-$ 、-CH=CH-などである。さらに、化学式(4)中のDは、化学式(3)中のBと結合する官能基であり、かつ、液晶分子の誘電率異方性、屈折率異方性の大きさを左右する部分であり、具体的には、パラフェニル環、1, 10-ジフェニル環、1, 4-シクロヘキサン環、1, 10-フェニルシクロヘキサン環などである。

【0116】(液晶組成物と重合性材料との混合比)液晶組成物と重合性材料(重合性樹脂および重合性液晶材料を含む)を混合する重量比は、画素サイズにより異なるが、液晶材料:重合性材料が50:50~97:3が好ましく、さらに好ましくは、70:30~90:10である。液晶材料が50%を下回ると高分子壁の影響でセルの駆動電圧が著しく上昇して実用性を失う。また、液晶材料が97%を上回ると高分子壁の物理的強度が低下して安定した性能が得られない。また、液晶性重合材料と液晶性を有さない重合性材料との重量比は、上記重量比の範囲内で液晶性重合材料が0.5%以上あればよい。

【0117】(駆動方法)作製されたセルは、単純マトリックス駆動、TFTまたはMIMなどによるアクティブ駆動などの駆動法で駆動でき、本発明では特に限定しない。

【0118】(基板材料)基板材料としては、可視光が透過する透明固体であればいずれも用いることができ、ガラス、石英、プラスチック基板などを用いることができる。特に、プラスチック基板の場合、表面の凹凸をエンボス加工などにより形成するのが可能であるので適し

ている。

【0119】以下、本発明の実施例について説明する。 【0120】(実施例1)図9(b)に示すように、ガラス基板(1.1mm 厚み)1.1 上に ITO(酸化インジュウムおよび酸化スズの化合物、厚み50nm)からなる透明電極2.2が形成された基板を使用した。

【0121】まず、一方の基板1の上に、黒色顔料分散ネガ型レジストCFPR-BK510S(東京応化社製)をスピンコート法(500rpm. 20sec)で均一に塗布、焼成した。

【0122】その後、図8に示すような遮光領域12および透光領域13を有するホトマスク14aを用いて、所定の露光(200mJ/cm²)、現像、リンスおよび後焼成を経て、図9(a)に示すような黒色樹脂層からなる第1の絶縁体10aを画素周辺にパターン形成した。

【0123】次に、その基板上に、ネガ型フォトレジスト材料OMR83(東京応化社製)中に平均粒系4.5 μmのプラスティックビーズ(ミクロパール;積水ファインケミカル社製)を0.1 w t %混入した絶縁材料を均一分散した状態でスピンコート法により均一に塗布、焼成した。

【0124】その後、図10に示すような遮光領域12 および透光領域13を有するホトマスク14bを用いて、所定の露光(240mJ/cm²)、現像、リンスおよび後焼成を経て、図9(a)に示すようなLCDスペーサーとして用いられる柱状の絶縁体10bをパターン形成した。

【0125】次に、対向基板1上には、シール材(ストラクトボンドXN-21S、焼成温度170℃/2h)を印刷法でパターニングし、両基板を貼り合わせて液晶セルを作製した。

【0126】得られた基板のITO電極2表面とパターニングした絶縁体10aとの表面自由エネルギーを下記表1に示す。

[0127]

【表 1 】

基板表面の表面自由エネルギー

	ITO基板表面	パターニング絶縁材料		
表面自由エネルギー 7c (mN/m)	92.8	34.0		

【0128】作製した液晶セル中に、重合性樹脂材料として、単官能性材料であるパーフロロオクチルエチルアクリレート0.15g、イソボルニルアクリレート0.26g、pーフェニルスチレン0.19g、2官能性材料であるR-684(日本化薬社製)0.15gを単官能:多官能比80:20で混合したものと、液晶組成物

ZLI-3279 (メルク社製:S-811を0.4重量%含有)4.25gと、光重合開始剤Irugacure651の0.025gとを混合した混合物を作製し、減圧下から真空注入した。

【0129】混合物中の液晶材料と重合性樹脂材料との表面自由エネルギーを下記表2に示す。

[0130]

【表 2 】 液晶材料と重合性樹脂材料の表面自由エネルギー

表面自由エネルギー	ZLI-3279 (S-811 0.4重量%含)	重合性樹脂材料 (実施例1)		
	32.5	28		

【0131】その後、温度を混合物の均一化温度以上の 110  $^{\circ}$  に保ち、かつ、液晶セルの透明電極 2、2間に 実効電圧が 2. 5  $^{\circ}$   $^{\circ}$  5  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

【0132】作製した液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、図9(c)に示すように、高分子領域4に囲まれた液晶領域3が、1区画毎にモノドメイン状態で形成され、配向軸がずれない比較的均一な軸対称状に配向していた。また、偏光軸を互いに直行させた2枚の偏光板を固定して作製した液晶セルを回転させたところ、液晶領域のシュリーレン模様6の位置が一定で周りの高分子領域4のみが回転しているように観察された。このこと液量デバイスの表示特性

から、ほとんどの液晶領域3において軸対称状の配向が 得られていることが分かる。

【0133】次に、液晶セルの両面に偏光軸を互いに直交させた2枚の偏光板を貼り合わせて液晶表示素子を作製した。

【0134】作製した液晶表示素子に電圧を印加しなが ら偏光顕微鏡で観察したところ、電圧印加時においても ディスクリネーションラインが発生せず、全体が黒くな っていくことが確認された。

【0135】この液晶表示素子について、液晶組成物の相転移温度幅δTCI、相転移温度TNIおよび高分子材料のガラス転移温度Tg等の測定値と、液晶セルの電気光学特性およびざらつきの評価と、この液晶表示素子を75℃に1時間保存後、室温下で液晶領域を観察して熱履歴の有無を評価した結果とについて、下記表3に示す。

[0136]

【表3】

	液晶組成物		高分子の	To	Tvio	T90	中間調での	画案内の	75°C, 1hr	
	TNI 温度 (*C)	転移温度幅 δ T α (°C)	Tg(*C)	(%)	(%)	(V)	反転現象	ディスクリネーション 発生状況		パネル ざらつき
実施例1	92	8.1	87	72	0.5	5.5	0	無	無	無
実施例2	103	10.5	75	76	0.4	4.9	0	無	無	無
実施例3	98	13.3	75	68	0.4	5.4	0	無	無	無
実施例4	99	9.3	92	74	0.4	5.6	0	無	無	無
比較例1	95	6.5	75	71	0.5	5.5	0	無	有(軸ずれ)	少し
比較例2	64	6.2	75	63	1.0	6.1	<u> </u>	有	有(軸崩壞)	

【0137】尚、表3中、 $T_0$ は電圧無印加時の光線透過率を、 $T_{V10}$ は電圧10 V 印加時の光線透過率を、 $V_{90}$ は被晶セルの飽和電圧を示す。また、表3 中、中間調における反転現象は、O印:反転現象が起こらない状態、 $\times$ 印:容易に反転現象を観察できる状態、 $\Delta$ 印:辛うじて反転現象が観察される状態を示している。

【0138】この表3に示すように、本実施例1の液晶表示素子は、中間調での反転現象が起こらず、画素内にディスクリネーションラインが発生せず、熱履歴も無く、中間調においてもパネルざらつきが見られなかった。

【0139】また、この液晶表示素子の視角特性を含めた電気光学特性について、図11に示す。尚、電気光学特性は、偏光軸を互いに平行にした2枚の偏光板をブランク(透過率100%)として測定した。

【0140】図11に示すように、本実施例1の液晶表示素子は、通常のTNセルに見られるような反転現象が認められず、電圧飽和時の広視角方向での透過率の増加も生じなかった。

【0141】(実施例2、3および比較例1、2)実施例1と同様のガラス基板1、1上にITOからなる透明電極2、2が形成された基板を使用し、一方の基板1上に、ネガ型フォトレジスト材料OMR83(東京応化社製)中に平均粒系5.5μmのプラスティックビーズ(ミクロパール;積水ファインケミカル社製)を0.1 wt%混入した絶縁材料を均一分散した状態でスピンコート法により均一に塗布、焼成した。

【0142】その後、図8に示したホトマスク14aを 用いて、所定の露光、現像、リンスおよび後焼成を経 て、画素周辺に絶縁体をパターン形成した。この絶縁体 の直下には、Mo薄膜からなる遮光層を設けた。

【0143】次に、対向基板1上には、ポリイミド材料 AL4552(日本合成ゴム社製)を塗布し、ラビング による配向処理を行わずに絶縁層を全面に形成した。この基板上に、 $5\mu$ mのファイバスペーサーを混在させた シール材(ストラクトボンドXN-21S、焼成温度 170 C 2h)を印刷法でパターニングし、両基板を貼り合わせて液晶セルを作製した。

【0144】作製した液晶セル中に、重合性樹脂材料として、単官能性材料であるイソボルニルアクリレート0.15g、液晶類似骨格を有する下記式(5)に示す化合物0.10g、p-フェニルスチレン0.15g、2官能性材料である下記式(6)で示す化合物(Tg;

120℃、日本化薬社製)0.35gを単官能:多官能比40:35で混合したものと、液晶組成物として、実施例2ではZLI-5080(メルク社製:S-811を0.4重量%含有)、実施例3ではZLI-4472(メルク社製:S-811を0.4重量%含有)、比較例1ではZLI-4792(メルク社製:S-811を0.4重量%含有)、また、比較例2ではZLI-3947(メルク社製:S-811を0.4重量%含有)を各々4.25gと、光重合開始剤Irugacure651の0.025gとを混合した混合物を作製し、減圧下から真空注入した。

Eルスチレン0.15g、 【0145】 6) で示す化合物(Tg; 【化3】 F F CH2= CHCOO(CH2)<sub>8</sub>−0-◆ (5)

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
CH_2 = CCOO(CH_2)_2 (CF_2)_4 (CH_2)_2 OCOC = CH_2
\end{array}$$
(6)

【0146】その後、実施例1と同様にして、重合性樹脂の重合および相分離を行った。

【0147】作製した液晶セルについて、直交ニコル下 で電気光学特性を観察したところ、実施例2、3の液晶 表示素子は、実施例1と同様に、良好な軸対称状配向を 示していた。しかし、転移温度幅δTCIが7.0℃より 小さい比較例1、2の液晶表示素子は、図12に示すよ うに、液晶パネル作製特に液晶ドメイン内における液晶 分子の軸対称状配向の配向軸が乱れ、液晶パネルでのざ らつき感も大きなものとなっていた。また、これらの液 晶表示素子を75℃に1時間保存後、室温下で液晶領域。 を観察して熱履歴の有無を評価したところ、ネマティッ ク相またはカイラルネマティック相(コレステリック 相)-等方性液体相間の相転移温度TNIが70℃より小 さい比較例2の液晶表示素子は、軸対称状配向性が崩壊 していることが確認された。尚、実施例2、3および比 較例1、2の評価結果については、上記表3に同時に示 した。

【0148】 (実施例4) この実施例4では、図13 (a) および(b) に示すように、画素の中央部に凸部 10cを形成した。

【0149】実施例1と同様のガラス基板1、1上にITOからなる透明電極2、2が形成された基板を使用し、一方の基板1上に、ネガ型フォトレジスト材料OMR83(東京応化社製)中に平均粒系5.5μmのプラスティックビーズ(ミクロパール;積水ファインケミカル社製)を0.1wt%混入した絶縁材料を均一分散した状態でスピンコート法により均一に塗布、焼成した。【0150】その後、図8に示したホトマスク14aを用いて、所定の露光、現像、リンスおよび後焼成を経て、画素周辺に絶縁体10aをパターン形成した。

【0151】次に、その基板上に、プラスティックビーズを含まない同じフォトレジスト材料を均一に塗布した。

【0152】その後、画素外に透光部を有し、かつ、画素中央部に15μmの島状透光部を有するネガパターンホトマスクを用いて、所定の露光、現像、リンスおよび後焼成を経て、図13(a)および(b)に示すような画素中央部に凸部10cを有する基板を形成した。また、画素外に形成される絶縁体10aの直下には、Mo薄膜からなる遮光層を設けた。

【0153】次に、対向基板1上に5μmのファイバスペーサーを混在させたシール材(ストラクトボンドXN-21S、焼成温度170℃/2h)を印刷法でパターニングし、両基板を貼り合わせて液晶セルを作製した。

【0154】作製した液晶セル中に、重合性樹脂材料として、単官能性材料であるイソボルニルアクリレート0.2g、pーフェニルスチレン0.15g、多官能性材料であるR-684(日本化薬社製)0.15g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.05gを単官能:多官能比35:20で混合したものと、液晶組成物ZLI-5081(メルク社製:S-811を0.4重量%含有)4.45gと、光重合開始剤Irugacure651の0.025gとを混合した混合物を作製し、減圧下から真空注入した。

【0155】その後、100℃の均一等方相状態から55℃の液晶相状態の間を5~10サイクルで除冷した。その後、67℃で液晶材料と重合性樹脂材料とを熱的に相分離させ、温度を一定に保ち、かつ、液晶セルの透明電極2、2間に実効電圧が2.5Vで60Hzの電圧を印加しながら、第1の基板1側から高圧水銀ランプ下10mW/cm²の所で5分間紫外線を照射して樹脂を硬

化させた。さらに、電圧を印加した状態を保ちながら室温 (2.5°C) まで戻してから、同じ紫外線照射装置を用いて後露光を行って重合を完結させた。

【0156】作製した液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、高分子領域に囲まれた液晶領域が、1区画毎にモノドメイン状態で形成され、配向軸が画素中央部の凸部10cに一致して形成され、しかもその位置乱れや配向乱れが認められずに、均一な軸対称状に配向していた。

【0157】次に、実施例1と同様に、液晶セルの両面に偏光軸を互いに直交させた2枚の偏光板を貼り合わせて液晶表示素子を作製した。

【0158】作製した液晶表示素子に電圧を印加しなが ら偏光顕微鏡で観察したところ、電圧印加時においても ディスクリネーションラインが発生せず、全体が黒くな っていくことが確認された。

【0159】この液晶表示素子について、液晶組成物の相転移温度幅 δ TCI、相転移温度 TNI および高分子材料のガラス転移温度 Tg等の測定値と、液晶セルの電気光学特性およびざらつきの評価と、この液晶表示素子を 7 5℃に 1 時間保存後、室温下で液晶領域を観察して熱履歴の有無を評価した結果とについて、上記表 3 に同時に示す。

【0160】この表3に示すように、本実施例4の液晶 表示素子は、TNセルで見られるような中間調での反転 現象が起こらず、電圧飽和時の広視角方向での透過率の 増加も見られず、画素内にディスクリネーションライン が発生せず、熱履歴も無く、中間調においてもパネルざらつきが見られなかった。

【0161】(実施例5)この実施例では、重合性樹脂材料として熱重合性樹脂材料を用いた。

【0162】実施例2で作製した液晶セル中に、重合性樹脂材料として、単官能性材料であるビスフェノールAジグリシジルエーテル0.25g、パーフロロオクチルエチルアクリレート0.1g、多官能性材料であるRー684(日本化薬社製)0.2g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.05gを単官能:多官能比35:20で混合したもの(高分子材料のガラス転移温度Tg;68 $^{\circ}$ C)と、液晶組成物 $^{\circ}$ CLI-5091(メルク社製:S-811を0.3重量%含有、転移温度TNI100 $^{\circ}$ C、 $^{\circ}$ CTCI10.5 $^{\circ}$ C)450gと、熱重合開始剤  $^{\circ}$ Lーブチルパーオキサイド0.05gとを混合した混合物を注入した。

【0163】その後、この液晶セルの透明電極間に実効電圧が2.5 Vで60 Hz の電圧を印加しながら、150  $\mathbb{C}$  で 2 時間加熱して、150  $\mathbb{C}$  から30  $\mathbb{C}$  まで12 時間かけてゆっくり冷却した。

【0164】作製した液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、実施例1と同様に、良好な軸対称配向が確認された。また、直交ニコル下で偏光板を用いた電気光学特

性の評価においても、視角特性が良好であった。

【0165】(参考例1および比較例3) 実施例2で作製した液晶セル中に、重合性樹脂材料として、単官能性材料であるパーフルオロオクチルエチルアクリレート (Tg: -55℃) 0.25g、p-フェニルスチレン0.10g、2官能性材料であるR-684 (日本化薬社製) 0.2gを単官能:多官能比50:20で混合したもの(高分子材料のTg;48℃) と、液晶組成物として、参考例1ではZLI-5080 (メルク社製:S-811を0.4重量%含有)、比較例3ではZLI-4792(メルク社製:S-811を0.4重量%含有)を各々4.25gと、光重合開始剤Irugacure651の0.025gとを混合した混合物を作製し、減圧下から真空注入した。

【0166】その後、100℃の均一等方相状態から55℃の液晶相状態の間を5~10サイクルで除冷した。その後、参考例1では69℃、比較例3では34℃で液晶材料と重合性樹脂材料とを熱的に相分離させ、温度を一定に保ち、かつ、液晶セルの透明電極間に実効電圧が2.5Vで60Hzの電圧を印加しながら、第1の基板1側から高圧水銀ランプ下10mW/cm²の所で5分間紫外線を照射して樹脂を硬化させた。さらに、電圧を印加した状態を保ちながら室温(25℃)まで戻してから、同じ紫外線照射装置を用いて後露光を行って重合を完結させた。

【0167】作製した液晶セルを直交ニコル下で電気光学特性を観察したところ、液晶組成物の相転移温度幅  $\delta$  TCIが 7.0 C以上で高分子材料のTgが 4.8 Cの参考例 1 の液晶表示素子は、画素に対応して液晶ドメインが形成され、実施例と同様に良好な軸対称状配向が得られた。一方、液晶組成物の相転移温度幅  $\delta$  TCIが 7.0 Cより低く、高分子材料のTgが 4.8 Cの比較例 3 の液晶表示素子は、作製中に液晶分子配向の乱れが確認された。

【0168】これらの参考例1および比較例3では、高分子のTgが48℃と比較的低いので、これらの液晶表示素子を75℃に1時間保存後、熱履歴が液晶領域の液晶分子配向に及ぼす影響について、室温下で偏光顕微鏡により直交ニコル下、偏光顕微鏡で観察したところ、両者共、軸対称状の配向が崩壊していることが確認された。

【0169】これらの液晶パネルでは、目的とする広視 野角特性が実現できず、表示特性について大きな問題を 有していた。

【0170】(実施例6)この実施例6では、重合性樹脂材料として、液晶材料の表面自由エネルギーよりも大きい表面自由エネルギーを有するものを用いた。

【0171】実施例1と同様のガラス基板1、1上に1 TOからなる透明電極2、2が形成された基板を使用 し、一方の基板 1 上に、ネガ型感光性ポリイミド"フォトニース"UR-3140(東レ社製)をスピンコート法(3000 r pm. 20 s e c)により均一に塗布、焼成した。その後、図10に示したホトマスク14bを用いて、所定の露光(150mJ/cm²)、現像、リンスおよび後焼成を経て、ITO電極2上に最終膜厚5.3μmの柱状絶縁膜をパターン形成した。次に、その基板上に、ネガ型フォトレジスト材料OMR83(東京応化社製)をスピンコート法により均一に塗布、焼成した。その後、図8に示したホトマスク14aの逆パターンを有するマスク(画素領域が透光部、画素領域外が遮光部)を用いて、所定の露光、現像、リンスおよび後焼成を経て、画素内に絶縁体をパターン形成した。

【0172】次に、対向基板1上にシール材(ストラクトボンドXN-21S、焼成温度170℃/2h)を印刷法でパターニングし、両基板を貼り合わせて液晶セルを作製した。

【0173】作製した液晶セル中に、重合性樹脂材料として、単官能性材料であるp-7ェニルスチレン0.2g(Tg;94℃)、多官能性材料であるR-684(日本化薬社製)0.4gと、液晶組成物ZLI-4472(TNI;98℃、 $\delta$  TCI;13.3℃、メルク社製:S-811を0.3重量%含有)4.4gと、光重合開始剤 Irugacure65100.025gとを混合した混合物を注入した。

【0174】混合物中の重合性樹脂材料の表面自由エネルギー39.5mN/mは、液晶材料の表面自由エネルギー31.5mN/mより大きな値であり、実施例1と逆である。

【0175】その後、実施例1と同様にして、重合性樹脂の重合および相分離を行った。

【0176】作製した液晶セルを偏光顕微鏡で観察したところ、画素外のITO電極上に高分子領域が形成され、画素内のレジスト材料上に液晶領域が形成されていた。また、高分子領域に囲まれた液晶領域が、1区画毎にモノドメイン状態で形成され、比較的均一な軸対称状に配向していた。

【0177】このように、電極基板上の表面自由エネルギーを調節することで、液晶材料と重合性樹脂材料(または高分子材料)との相分離を位置および形状を制御して行うことができる。

#### [0178]

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明によれば、液晶領域を構成する液晶組成物の液晶相一等方性液体相間の相転移温度TCIの上限値T1と下限値T2との差るTCIを7.0℃以上とすることにより、液晶領域内の同心円状、放射状または渦巻状等の軸対称状の配向制御工程において、温度製造マージンを拡大して液晶ドメインの軸対称状配向を安定化し、広視野角特性、コントラスト比、ざらつき等の表示品位が良好な液晶表示素

子を安定性よく得ることができる。

【0179】また、高分子領域を構成する高分子材料として、ガラス転移温度Tgが50℃以上の重合体を組み合わせて用いたり、ネマティック相またはカイラルネマティック相(コレステリック相) - 等方性液体相間の相転移温度TNIが70℃以上の液晶組成物を用いると、動作温度環境の拡大と耐熱性を含めた表示品位に対する信頼性を大きく改善でき、広視野角液晶表示素子の安定性を飛躍的に向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である液晶表示素子の液晶 領域内の配向状態を示す偏光顕微鏡観察図であり、

(a) は電源OFF時、(b) は電源ON時を示す。

【図2】本発明の他の実施形態である長方形の画素を有する液晶表示素子の液晶領域の偏光顕微鏡観察図であり、(a)は画素に液晶領域が2つ存在する場合、

(b) は画素に液晶領域が多数存在する場合を示す。

【図3】液晶の表面張力>重合性樹脂材料の表面張力の場合について、表面張力の異なる領域における液晶材料と重合性樹脂材料との相分離状態を説明するための図である。

【図4】液晶の表面張力<重合性樹脂材料の表面張力の場合について、表面張力の異なる領域における液晶材料と重合性樹脂材料との相分離状態を説明するための図である。

【図5】本発明の他の実施形態である液晶表示素子の一方の電極基板を示す図であり、(a)は平面図、(b)は断面図である。

【図6】液晶領域内の軸対称配向の配向軸がずれていない場合とずれた場合とを示す偏光顕微鏡観察図である。

【図7】画素内に凸部を形成した液晶表示素子の液晶領域内の配向状態を示す偏光顕微鏡観察図である。

【図8】実施例で使用するホトマスク14aを示す図である。

【図9】実施例1の液晶表示素子を示す図であり、

(a) は平面図、(b) は断面図、(c) は液晶領域内の配向状態を示す偏光顕微鏡の観察図である。

【図10】実施例で使用するホトマスク14bを示す図である。

【図11】実施例1の液晶セルの電気光学特性を示す概略図である。

【図12】比較例2の液晶セルの液晶領域内の配向状態を示す偏光顕微鏡の観察図である。

【図13】実施例4の液晶セルの一方の基板を示す図であり、(a)は平面図、(b)は断面図である。

【図14】(a)~(c)はTNモードの液晶表示素子の視角による3コントラスト変化を説明するための概略図であり、(d)~(f)は広視角モードの液晶表示素子の視角による3コントラスト変化を説明するための概略図である。

【図15】液晶組成物の相転移温度幅δTCIを説明する ためのサーモグラムである。

## 【符号の説明】

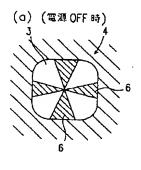
- 基板 1
- 電極 2
- 3 液晶領域
- 4 高分子領域
- 5 ディスクリネーションライン
- 6 消光模様

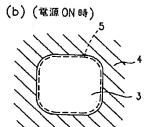
- 7 スペーサー
- 画素
- 10 絶縁体のパターン壁
- 10a、10b 絶縁体パターン
- 10c 凸部
- 11 表面張力の小さい領域
- 12 遮光領域
- 13 透光領域
- 14a、14b ホトマスク

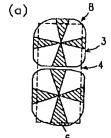
【図2】

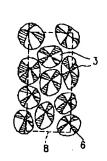
(b)

# 【図1】



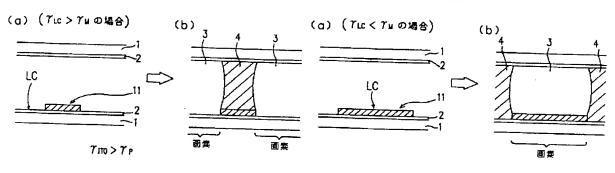






【図3】

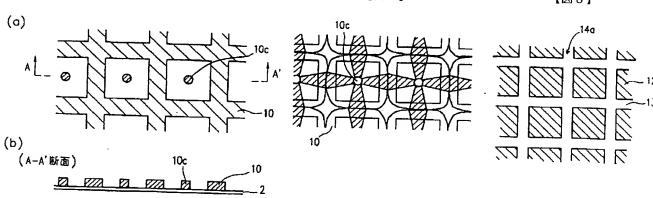
[図4]

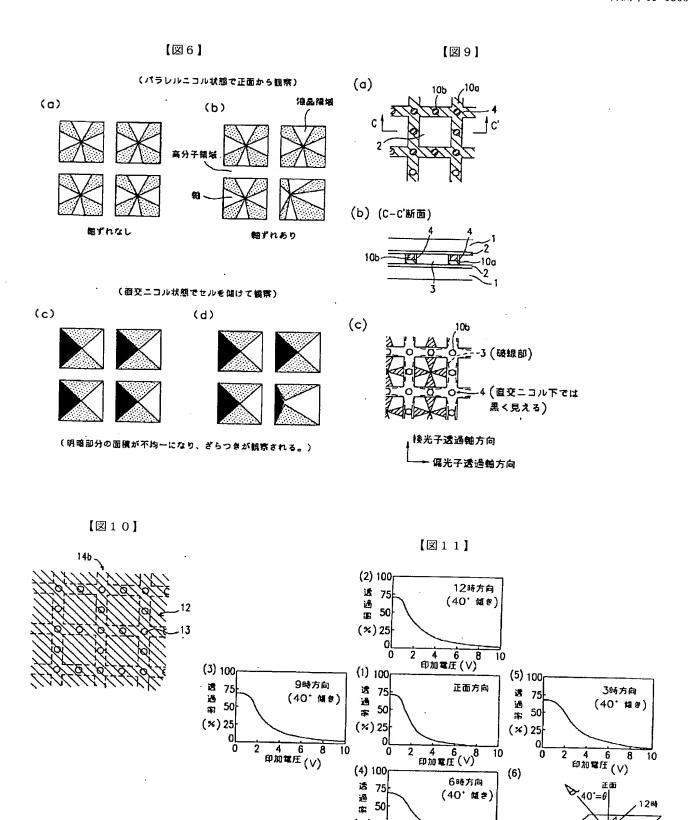




【図7】



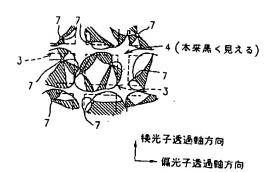




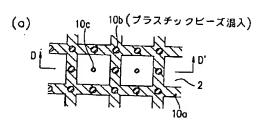
(%) 25

4 6 8 印加電圧(V)

[図12]



【図13】



(b) (D-D'断面)

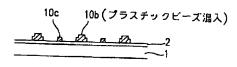
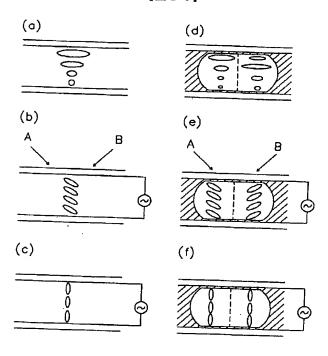


図14]



【図15】

